

03357061

METHOD FOR CARRYING OUT SHRINK-RESISTANT FINISH OF ANIMAL HAIR

PUB. NO.: 03-019961 [JP 3019961 A]

PUBLISHED: January 29, 1991 (19910129)

INVENTOR(s): OTA MASANORI  
NAKAMURA MASASHI  
KODA MORIYASU  
KAMIYAMA TAKASHI

APPLICANT(s): NISSAN CHEM IND LTD [000398] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-283459 [JP 88283459]

FILED: November 09, 1988 (19881109)

ABSTRACT

PURPOSE: To carry out shrink-resistant finish of animal hair in prevented yellowing of animal hair and deterioration of strength by using ozone as an oxidizing agent.

CONSTITUTION: When an animal hair is subjected to shrink-resistant finish using an oxidizing agent, ozone is used as the oxidizing agent.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-19961

⑨ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)1月29日

D 06 M 11/34  
// D 06 M 101:12

9048-4L D 06 M 3/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤ 発明の名称 獣毛の防縮加工方法

⑥ 特 願 昭63-283459

⑦ 出 願 昭63(1988)11月9日

⑧ 発 明 者 太 田 正 典 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内  
 ⑧ 発 明 者 中 村 政 志 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内  
 ⑧ 発 明 者 幸 田 守 康 愛知県名古屋市中区錦1丁目3番4号 日産化学工業株式会社名古屋支店内  
 ⑧ 発 明 者 神 山 隆 司 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内  
 ⑨ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

獣毛の防縮加工方法

## 2. 特許請求の範囲

獣毛を酸化剤を用いて防縮加工する方法に於いて、酸化剤としてオゾンを用いることを特徴とする獣毛の防縮加工方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は獣毛の防縮加工方法に関する。更に詳しくは、獣毛の防縮加工において、酸化剤としてオゾンを使用する獣毛の防縮加工方法に関する。

(従来技術)

従来より、羊毛を代表とする獣毛繊維の防縮加工方法としては、活性塩素剤による繊維表面のスケールのエッジを溶解除去する方法、或いはアミン系樹脂、ウレタンポリマー、ポリエーテル及びシリコン樹脂液等による樹脂加工による羊毛繊維の表面を改質する方法及び両方法の組合せた羊毛防縮加工方法が採用されている。

前者の活性塩素剤を主流とする防縮加工方法は古くから採用され、今日では主として塩素化イソシアヌル酸の中で特にジクロロイソシアヌル酸のナトリウム塩が、その羊毛に対する反応性、親和性、pH等が、無機の活性塩素剤と比較して好ましい事から主流をなしている。

また、活性塩素剤に代えて、或いは活性塩素剤と併用して、過マンガン酸カリウム、過硫酸、過酢酸等を用いて、活性塩素剤による羊毛繊維の着色や劣化を抑えた均一なる繊維の表面改質により、防縮性を高め、更に後工程の染色性(吸尽性、洗濯堅牢性)を付与すべく種々の提案が出され、実用化されているものがある。しかし、これらは工程の管理が困難で再現性が悪く、活性塩素剤による羊毛繊維の劣化等をひき起こしやすい問題がある。

特に、活性塩素剤として塩素ガス、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム(晒粉)は、塩素化、酸化能力が大きく、単に羊毛表面のスケールエッジ部分を酸化分解し、溶解するだけにと

どまらず、その濃度、pH、作用時間、羊毛（原毛）に残存するラノリンの量等によって、防縮処理が必ずしも一定でなく、また不均一になりやすい。また、過剰な条件に於いては羊毛繊維そのものまでも酸化をし、黄変したり、強度（強伸度）を著しく低下させるトラブルを生じやすい。

次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カルシウムはアルカリ性の活性塩素剤であり、羊毛表面の脂肪を溶解するだけでなく、羊毛そのものの蛋白質を変成させやすい事から著しい強度劣化を生じしやすい問題がある。

これらの事から、酸化力が緩和で、残留塩素の安定性の高い塩素化イソシアヌル酸の中でも、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの無水又は2水和物及びジクロロイソシアヌル酸カリウム塩が、pHが中性である事から羊毛防縮加工の主流となっている。中でもジクロロイソシアヌル酸ナトリウムを使った羊毛防縮加工は数多く提案されている。

例えば、塩素化イソシアヌル酸を用いた羊毛防

縮加工について、米国特許2,993,747、ベルギー国特許608,975の出願があり、前者はトリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸による羊毛織物の防縮加工として、pH0.5～3の酸性条件で、後者はジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウムのpHが中性領域で処理することが提案されている。

また、フランス特許84,250ではジクロロイソシアヌル酸塩と過マンガン酸カリウムの混合水溶液を用いてpH6～9で羊毛防縮を行うことを提案している。何れの処理に於いても処理後酸化剤を除去すべく還元剤例えば亜硫酸水素ナトリウムを用いて酸化の進み過ぎを抑えている。

（発明が解決しようとする課題）

塩素化イソシアヌル酸単独または他の酸化剤を併用して羊毛防縮加工を行う事は現状では最善の方法とされているが、原毛が必ずしも一定でなくラノリンの残存が均一でない羊毛を処理する場合や、更に処理条件に於いて薬液の濃度、pH、温

度、浴比、中でも特に薬液と羊毛の接触を均一にとらないと、防縮が均一になりにくいだけでなく、黄変や強度の低下を生じやすい。

即ち、塩素化イソシアヌル酸から放出される活性塩素は極めて酸化力が強く短時間の間にラノリン等の被酸化性物質と反応し、消費分解される為によほど均一な液流方式でないと局部的な活性塩素の濃度のムラが生じやすく、この為防縮が不十分となったり、黄変、強度劣化（脆化）を生じやすい問題がある。

また、別の防縮加工方法として、酸化剤により防縮加工後、樹脂液により表面処理を行い、更に高度な防縮性をもたらす方法がある。これらは塩素化イソシアヌル酸等の酸化剤によるスケール溶解をやや穏やかに行った後にカチオン性ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、イソシアネートウレタンポリマー、ポリエーテル類及びシリコン樹脂液等を用いて樹脂加工を行い、羊毛繊維表面を被覆する方法である。これらの方法では、通常羊毛防縮加工で一般に採用されている方法であるが、

やはり前工程の酸化剤によるスケール溶解がキープポイントであり、塩素化イソシアヌル酸等の酸化剤によるスケール溶解が不足すれば防縮性が乏しく、過剰であると黄変、脆化を認めやすい問題がある。

上述したように、従来の羊毛防縮加工方法に於いては、羊毛の黄変、特に着色、脆化を全く生じさせない防縮加工を安定にコントロールするのは困難であり、この課題の解決が望まれている。

本発明者等は、上述の黄変、脆化の問題の原因は、酸化力が過大である事に起因すると考え、より穏やかな酸化剤及び酸化条件を鋭意研究した結果、好ましい酸化剤は見出されなかった。然しながら意外にも、酸化剤の中ではフッ素に次ぐ強力な酸化剤と言われているオゾンガスが極めて好ましい事を見出し本発明を完成した。

本発明の目的は、羊毛の黄変、脆化を生じさせない防縮加工を簡単に安定してコントロールできる羊毛防縮加工方法の提供にある。

（課題を解決する手段）

即ち、本発明は、獣毛を酸化剤を用いて防縮加工する方法に於いて、酸化剤としてオゾンを用いることを特徴とする獣毛の防縮加工方法。

本発明に用いることができる、獣毛としては羊、山羊、ラマ、アルパカ、らくだ、アンゴラうさぎ等から得られる獣毛繊維類である。

本発明で使用するオゾンは通常の無声放電によるオゾン発生機より発生するものが使用される。

オゾンの必要量は獣毛の100重量部に対して1～50重量部(1～50% o.w.f. (on weight fiber) と言う)で好ましくは10～40重量部である。1重量部未満では、処理効果が少なく、50重量部を越えては使用は可能であるが、経済的に意味がない。

オゾンによる処理方法は従来の処理工程において、塩素剤等を使用する工程に、塩素剤に代えてオゾンガスが水浴中の獣毛に充分接触するように水底にオゾンガスの気泡が発生するようにすれば良い。

本発明の獣毛のオゾン処理に於いて、従来から

行われている酸化剤との併用も可能である。その際の酸化剤の使用量は従来の使用量と同じでも構わないが、やや少ない方がよい。この併用でも、従来の酸化剤のみのときより、優れた防縮加工ができる。

本発明の獣毛のオゾン処理に際して、獣毛を予め非イオン系界面活性剤を含む水溶液で処理しても構わないし、また、オゾン処理後、従来から、活性塩素剤処理等で行われている還元剤例えば重亜硫酸ソーダ等での処理をしても良い。

更に、活性塩素剤等で行われている獣毛の樹脂加工を行っても良い。即ち、オゾン処理後にカチオン性ポリアミド/エビクロルヒドリン樹脂やイソシアネートウレタンポリマー、ポリエーテル類及びシリコン樹脂液等を用いて獣毛の表面樹脂加工を行うことで、高度な防縮加工が出来る。

本発明方法は、獣毛繊維の表面のスケールを除去する際に、獣毛の黄変等の変色を起こさず白度が高く、劣化を起こさない効果がある。更に、防縮加工工程が簡易であり、均一な獣毛防縮加工が

でき、後の染色工程での染色性が優れている特徴がある。

以下、実施例と比較例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

ジャーテスターに300mlのビーカーをセットし、この底部にオゾンガス発生機(1時間に1gのO<sub>3</sub>ガスを発生)よりのガスの微細気泡が発生できるようにグラスフィルターを設けた。ビーカーに浸透剤として非イオン界面活性剤(日本油脂社製 商品名 デイスポールTOC)0.1%の水溶液200ml入れ、水温を30℃にし、これに平均直径22μmのオーストラリア産メリノ種のトップを5g入れ定速攪拌をした。10分間浸漬後、該溶液にオゾンガスを30分間かけて吹き込んだ(トップ重量に対し、10% o.w.f.のオゾンガス量)。そして、トップ重量に対して4% o.w.f.の重亜硫酸ソーダを含む水溶液で50℃で20分間浸漬処理し、水道水で10分間洗浄を行い、水切り後80℃の温風乾燥機で20分間乾燥

を行った。得られた繊維の平均直径は21.1μmで光沢も良好で柔軟型も優れ滑らかな手触りであったが、特に外観のみならず、防縮性、耐ビリング性は極めて優れたもので、また引張強度(強伸度)の劣化は全く見られなかった。評価結果を表-1に示す。

尚、引張強度、ハンター白度、面積フェルト収縮率及び耐熱ビリング性は以下の様に測定した。

[引張強度]: 東洋ボードウイン社のテンシロンを用いて測定。トップ1本当たりの強度(g)

[面積フェルト収縮率]: 国際羊毛事務局(IWS)の試験法TM-185(洗濯時間3時間)による。

[ハンター白度]: 白さの程度を測色色差計で測定。

[耐熱ビリング性]: JIS-L-1076のC法に準じて測定。

#### 実施例2

浸透剤及び重亜硫酸ソーダ処理を行なわなかった以外は実施例1と同様にしてオゾンガスによる

処理を行った後に羊毛の樹脂加工用として5%ポリアミドエビクロヒドリン樹脂水溶液（デックハーケレス社製 商品名 ハーコセット-57）に30秒間浸漬し、水切り、ゴムローラにて脱水後80℃の温風乾燥機で20分間乾燥した。

得られた繊維の平均直径は21.7μで光沢、柔軟性も、手触りも良好で防縮性、耐ビリング性は極めも優れ、引張強度（強伸度）の劣化は全く見られなかった。評価結果を表-1に示す。

#### 実施例3～6

表-1に示す条件で実施例1と同じ羊毛で防縮加工処理を行った。得られた繊維の評価結果を表-1に示す。

尚、実施例5は、ジクロロイソシアヌル酸ソーダ（DCCNa）2%owfの塩素剤浴（pH=4）に羊毛を30℃、10分浸漬し、その後実施例1と同様にオゾンガス処理を行った。

#### 比較例1

実施例1におけるオゾンガス処理に代えて、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム10%owfの

塩素剤浴（pH=4）を使用した以外は実施例1と同様に行った。得られた繊維の評価結果を表-1に示す。

#### 比較例2

実施例2におけるオゾンガス処理に代えて、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム10%owfの塩素剤浴（pH=4）を使用した以外は実施例1と同様に行った。得られた繊維の評価結果を表-1に示す。

#### 比較例3～9

表-1に示す条件で実施例1と同じ羊毛で防縮加工処理を行った。得られた繊維の評価結果を表-1に示す。尚、比較例8、9は次亜塩素酸ソーダを使用し酢酸で4%にして処理溶液とした。

表-1に示すように本発明のオゾンガスによる獣毛の防縮加工方法は、従来の方法より優れた性質を持つ防縮加工した獣毛が得られる。

（以下余白）

表-1

		処 理 条 件				評 価 結 果				
		湿潤処理 (注1)	O <sub>3</sub> ガス 処理時間	塩素剤処理 %owf pH °C 処理時間	樹脂加工 (注2)	平均直 径 μ	引張強 度 g	ハンタ ー白度	収縮率 (注3)	耐ビリ ング性
実 施 例	1	有り	30 分	無し	無し	21.1	438	65.3	+ 1%	5 級
	2	無し	同上	同上	5%ハーコ セット	21.7	449	64.2	+ 5	5 級
	3	有り	15	同上	無し	21.4	431	62.4	0	4 級
	4	同上	60	同上	同上	20.7	457	66.1	- 4	5 級
	5	無し	30	DCCNa 2 % pH 4 30℃ 10分	同上	21.0	433	64.1	+ 7	4 級
	6	有り	同上	同上	5%ハーコ セット	21.5	451	63.9	+ 7	5 級
未 処 理						22.1	438	56.9	+ 270	1 級

注1 ノニオン系界面活性剤（日本油脂社製 商品名 デイスポノールTOC）0.1%溶液

注2 ハーコセット：ポリアミドエビクロヒドリン樹脂水溶液

注3 面積フェルト収縮率

表-1 続き

		処 理 件				評 価 結 果				
		湿潤処理 (注1)	O <sub>2</sub> ガス 処理時間	塩素剤処理 % owf pH °C 処理時間	樹脂加工 (注2)	平均直 径 $\mu$	引張強 度 g	ハンク ー白度	収縮率 (注3)	耐ビリ ング性
比 較 例	1	有り	無し	DCCNa10% pH 4 30°C 10分	無し	19.5	401	58.1	+ 15%	4 級
	2	同上	同上	同上	5%ハーコ セット	19.4	414	56.2	+ 10	同上
	3	同上	同上	DCCNa10% pH 6 30°C 10分	無し	18.2	316	53.7	+ 30	同上
	4	同上	同上	同上	5%ハーコ セット	18.4	345	52.2	+ 25	同上
	5	同上	同上	DCCNa4% pH 4 30°C 10分	無し	19.9	411	57.4	+ 35	同上
	6	同上	同上	DCCNa2% KMnO <sub>4</sub> 2% pH 4 30°C 10分	無し	20.2	423	58.2	+ 10	同上
	7	同上	同上	同上	5%ハーコ セット	20.2	437	57.3	+ 10	同上
	8	同上	同上	NaOCl40% + 酢酸 pH 4 30°C 10分	無し	18.3	296	52.2	+ 60	3 級
	9	同上	同上	同上	5%ハーコ セット	18.7	322	52.2	+ 65	同上